

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 758 137**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②1 N° d'enregistrement national : **97 00053**

⑤1 Int Cl⁶ : C 07 C 19/08, C 07 C 17/386

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 06.01.97.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 10.07.98 Bulletin 98/28.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : ELF ATOCHEM SA SOCIETE
ANONYME — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BERTOCCHIO RENE, LACROIX ERIC
et PERDRIEUX SYLVAIN.

⑦3 Titulaire(s) : .

⑦4 Mandataire :

⑤4 PROCÉDE DE PURIFICATION DU PENTAFLUOROETHANE PAR DISTILLATION EXTRACTIVE.

⑤7 L'invention concerne la purification du pentafluoré-
thane (F125) contenant du chloropentafluoroéthane
(F115).

Le mélange F125-F115 à purifier est soumis à une distil-
lation extractive, l'agent d'extraction étant un halogénure
de perfluoroalkyle en C₅ à C₈.S.

FR 2 758 137 - A1



DESCRIPTION

L'invention concerne la purification du pentafluoroéthane (F125) contenant du chloropentafluoroéthane (F115) et a plus particulièrement pour objet un procédé de purification dans lequel le F115 est éliminé par distillation extractive et facilement récupéré en vue de sa transformation ultérieure en produits inoffensifs pour l'atmosphère terrestre.

Le pentafluoroéthane est l'un des substituts possibles des chlorofluorocarbures (CFC) qui sont concernés par le protocole de Montréal et se caractérisent par une durée de vie exceptionnellement élevée leur permettant d'atteindre les hautes couches de l'atmosphère et de participer ainsi sous l'influence du rayonnement UV à la destruction de la couche d'ozone. Il est donc évident que leurs substituts ne devront, en fonction des divers procédés d'obtention, ne renfermer que des traces de ces CFC.

Les substituts sont généralement obtenus soit par des méthodes de fluoruration appropriées qui ne sont pas hautement sélectives et peuvent générer par dismutation des composés perhalogénés du type CFC, soit à partir de CFC eux-mêmes par des méthodes de réduction, en pratique par des réactions d'hydrogénolyse. C'est ainsi que le pentafluoroéthane (F125) peut être préparé par fluoruration du perchloroéthylène ou de ses produits de fluoruration intermédiaires tels que le dichlorotrifluoroéthane (F123) et le chlorotétrafluoroéthane (F124), ou par hydrogénolyse du chloropentafluoroéthane (F115). Dans les deux cas, le F125 produit contient des quantités non négligeables de F115 qu'il convient, le F115 étant un CFC, d'éliminer le plus complètement possible.

Or, l'existence d'un azéotrope F115/F125 à 21 % en poids de F115 (voir le brevet US 3 505 233) avec un point d'ébullition (-48,5°C sous 1,013 bar) très voisin de celui du F125 (-48,1°C) rend pratiquement impossible la séparation complète du F115 et du F125 par distillation à moins d'utiliser des procédés techniquement complexes tels que la distillation azéotropique à différentes pressions comme décrit dans le brevet US 5 346 595. L'élimination du F115 dans le F125 ne peut donc se faire que par voie chimique ou par des méthodes physiques mettant en jeu un tiers corps.

Dans la demande de brevet EP 508 631 qui décrit la production d'hydrofluorocarbures (HFC) par réduction chimique en phase liquide de composés chlorés, bromés ou iodés avec un hydrure métallique ou un complexe d'un tel hydrure, il est indiqué que ce procédé peut être intéressant pour purifier certains HFC comme le F125. Dans le même but, la demande de brevet japonais publiée (Kokai) sous le n°2001414/90 utilise des couples rédox métalliques en milieu solvant. D'autres

techniques comme celle décrite dans Journal of Fluorine Chemistry, 1991 vol. 55, p.105-107, utilisent des réducteurs organiques tels que le formiate d'ammonium en milieu DMF et en présence de persulfate d'ammonium.

Ces procédés qui font appel à des réactifs difficiles à manipuler (hydrures métalliques) ou susceptibles de poser des problèmes d'effluents, sont peu compatibles avec une production industrielle de F125 en tonnages importants.

Pour une fabrication industrielle de F125, la technique de distillation extractive apparaît être le procédé idéal pour éliminer le F115 résiduel.

Dans un procédé de distillation extractive, la séparation des constituants d'un mélange binaire se fait à l'aide d'une colonne dite d'extraction comportant successivement, du bouilleur à la tête, trois tronçons, l'un d'épuisement, le second d'absorption et le troisième de récupération.

Le mélange binaire à fractionner est injecté en tête du tronçon d'épuisement alors que le tiers corps jouant le rôle de solvant sélectif est introduit en tête du tronçon d'absorption de manière à circuler à l'état liquide de son point d'introduction jusqu'au bouilleur.

Le troisième tronçon dit de récupération sert à séparer par distillation le constituant le moins absorbé, des traces de solvant entraînées sous l'effet de sa tension de vapeur non nulle.

L'application de cette technique à la purification du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (F134a) a fait l'objet du brevet US 5 200 431 ; l'agent d'extraction utilisé est un solvant chloré ou un hydrocarbure aliphatique.

L'application de la distillation extractive à la purification du F125 est déjà décrite dans plusieurs documents dont le brevet US 5 087 329 qui utilise comme agent d'extraction un hydrocarbure fluoré en C₁ à C₄ contenant éventuellement des atomes d'hydrogène et/ou de chlore et ayant un point d'ébullition compris entre -39 et +50°C. D'après les données de ce brevet, les dichlorotétrafluoroéthanes (F114 et F114a) sont au moins trois fois plus efficaces que les autres composés cités. D'autre part, 5 des 8 solvants cités sont des CFC concernés par le protocole de Montréal et dont la commercialisation devrait cesser dans un proche avenir.

L'utilisation industrielle du procédé selon ce brevet ne peut donc être économiquement envisagée que lorsque l'agent d'extraction mis en oeuvre fait partie de la chaîne d'intermédiaires conduisant au F125, c'est-à-dire en fait dans les procédés de préparation du F125 par hydrogénolyse.

Dans le cas de fabrications du F125 par fluoruration du perchloroéthylène ou de ses produits de fluoration partielle (F122, F123, F124), le brevet US 5 087 329 ne laisse le choix qu'entre des CFC que l'on ne trouvera plus sur le marché et des produits moins performants tels que le F124 ou le F123.

D'autres procédés de purification faisant appel à la même technique ont été décrits dans les demandes de brevet EP 626 362, WO 9521147, WO 9521148, FR 2 716 449, WO 9606063 et WO 9607627 ; les agents d'extraction utilisés sont des hydrocarbures ou des solvants polaires (alcools, éthers, cétones ou esters).
5 Dans le cas de la mise en oeuvre de solvants polaires, la sélectivité est inversée, c'est-à-dire que le composé entraîné par le solvant n'est plus l'impureté (F115) mais le produit à purifier (F125) ; cette procédure est évidemment plus lourde sur le plan industriel. D'autre part, tous ces agents d'extraction présentent l'inconvénient d'être très inflammables et nécessitent donc des installations industrielles beaucoup plus
10 coûteuses sur le plan sécurité.

Il a maintenant été trouvé que les halogénures de perfluoroalkyle du type RfX en C_5 à C_8 présentent des sélectivités envers le F115 supérieures à celles des chlorofluoroéthane ou hydrochlorofluoroéthane, tout en présentant des volatilités nettement inférieures à celles de ces produits.

15 La présente invention a donc pour objet un procédé de purification d'un pentafluoroéthane contenant du chloropentafluoroéthane par distillation extractive, caractérisé en ce que l'on utilise comme agent d'extraction un halogénure de perfluoroalkyle RfX où Rf désigne un radical perfluoroalkyle C_nF_{2n+1} , linéaire ou ramifié, contenant 5 à 8 atomes de carbone et X désigne un atome de chlore, de brome ou
20 d'iode.

Parmi ces composés, on préfère utiliser les composés contenant six atomes de carbone dans lesquels X est un atome de chlore ou de brome.

Les composés RfX peuvent être obtenus par différentes méthodes décrites dans la littérature. Pour la préparation des iodures de perfluoroalkyle, la méthode la
25 plus courante est la télomérisation du tétrafluoroéthylène par l'iodure de pentafluoroéthyle. Les autres halogénures ($X = Cl$ ou Br) sont généralement préparés par chloration ou bromation thermique des iodures.

Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre selon les principes bien connus de la distillation extractive. L'opération est effectuée dans une colonne de
30 distillation extractive dans laquelle le mélange F125-F115 à séparer est injecté en un point situé en tête du tronçon d'épuisement. L'agent d'extraction, à savoir l'halogénure de perfluoroalkyle, est introduit dans la colonne en un point situé en tête du tronçon d'absorption ; il circule à l'état liquide de son point d'introduction jusqu'au bouilleur.

35 Le diamètre et le nombre d'étages de la colonne de distillation extractive, le taux de reflux et les températures et pressions optimales peuvent être facilement calculées par l'homme du métier à partir des données propres aux constituants indi-

viduels et à leurs mélanges (volatilités relatives, pressions de vapeur et constantes physiques).

Les exemples suivants dans lesquels les pressions indiquées sont en bars absolus illustrent l'invention sans la limiter.

- 5 L'aptitude d'un solvant à être utilisé dans la séparation par distillation extractive d'un mélange F115-F125 est appréciée au travers de sa sélectivité (S) définie comme le rapport des solubilités du F115 (s_{115}) et du F125 (s_{125}) dans le solvant à la pression partielle de 1,4 bars absolus et à la température de 25°C :

10
$$S = s_{115}/s_{125}$$

- Pour déterminer ces solubilités, on utilise un autoclave en acier inox d'une capacité de 471 ml dans lequel on introduit par piégeage ou coulée directe une quantité connue de solvant. Après avoir éliminé l'air, l'ensemble est réchauffé de la
15 température de l'azote liquide à la température ambiante, puis placé dans une enceinte thermostatée à 25°C. On introduit alors, par l'intermédiaire d'une vanne, les quantités de F115 ou de F125 nécessaires pour obtenir une variation de pression voisine de 1,4 bar. Après équilibrage, on note la pression totale et on prélève par des dispositifs appropriés un échantillon de la phase liquide et un échantillon de la
20 phase gazeuse qui sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse.

- La composition molaire de la phase gazeuse permet de calculer la pression partielle du F115 ou du F125. La solubilité du F115 ou du F125 dans le solvant, exprimée en g de F115 ou de F125 par litre de solvant en phase liquide, est calculée à partir de la composition molaire de la phase liquide par la relation:

25
$$s = \frac{1000 \cdot x \cdot M \cdot d'}{x' \cdot M'}$$

- dans laquelle x et x' désignent respectivement les fractions molaires de F115 (ou de
30 F125) et de solvant présentes dans la phase liquide ($x + x' = 1$), M et M' désignent respectivement la masse molaire du F115 (ou du F125) et celle du solvant, et d' est la densité du solvant en phase liquide à 25°C.

EXEMPLE 1 (Comparatif)

- 35 On a placé dans la cellule de mesure 80,2 g de F114 et on a introduit 17,2 g de F115. Après équilibrage du système, la pression totale s'est établie à 3,25 bars et l'analyse des phases liquide et gazeuse a donné les résultats suivants :

- 5 -

	% MOLAIRES	
	Phase gaz	Phase liquide
F115	43,1	15,9
F114	56,9	84,1

soit une solubilité (s_{115}) de 250,9 g de F115 par litre de F114 liquide à 25°C et sous une pression partielle de 1,4 bar de F115.

On a répété l'opération avec du F125 en introduisant 6,7 g de F125 dans
 5 82,1 g de F114 dans un premier essai, puis 10,5 g de F125 dans 80,7 g de F114 dans un second essai. Les pressions d'équilibre étant respectivement égales à 3,25 et 3,85 bars, on a observé les compositions suivantes pour les phases gaz et liquide des deux systèmes.

	% MOLAIRES			
	Pression totale 3,25 bars		Pression totale 3,85 bars	
	<i>gaz</i>	<i>liquide</i>	<i>gaz</i>	<i>liquide</i>
F125	36,4	6,9	47	10,7
F114	63,6	93,1	53	89,3

10

soit des solubilités respectives de 76,2 g/l et de 123,3 g/l aux pressions partielles de 1,18 et 1,81 bars et une solubilité (s_{125}) estimée de 93 g/l sous 1,4 bar. La sélectivité définie par le rapport des solubilités du F115 et du F125 sous cette même pression est donc égale à 2,72.

15

EXEMPLE 2

Dans l'appareillage décrit ci-dessus on a placé 126,9 g de chlorure de n-perfluorohexyle $C_6F_{13}Cl$ (Eb. : 86°C) et on a introduit 14,9 g de F115. Après équil-
 20 brage, la pression s'est stabilisée à 1,45 bar et l'analyse chromatographique de chacune des deux phases a donné les résultats suivants.

	% MOLAIRES	
	Phase gaz	Phase liquide
F115	93,25	15,7
$C_6F_{13}Cl$	6,75	84,3

Ces résultats conduisent à une solubilité (s_{115}) de 142,9 g/l pour une pression partielle de 1,4 bar absolu.

On a répété l'opération en remplaçant le F115 par 6,7 g de F125 que l'on a introduit dans 129,7 g de $C_6F_{13}Cl$. Après stabilisation de la pression à 1,525 bar, la composition des deux phases était la suivante :

	% MOLAIRES	
	Phase gaz	Phase liquide
F125	92,6	8
$C_6F_{13}Cl$	7,4	92

5

soit une solubilité (s_{125}) de 49,6 g/l pour une pression partielle de 1,4 bar absolu et une sélectivité (s_{115}/s_{125}) de 2,88.

EXEMPLE 3

10

On a utilisé le même appareillage que dans les exemples précédents et on a introduit successivement dans la cellule de mesure 136,7 g de bromure de n-perfluorohexyle $C_6F_{13}Br$ (Eb. : 100°C) et 14,5 g de F115. Après stabilisation de la pression à 1,425 bar absolu, on a prélevé un échantillon des phases gazeuse et liquide en équilibre et on les a analysées par chromatographie en phase gazeuse, après vapo-

15

risation complète de l'échantillon liquide. On a obtenu les résultats suivants :

	% MOLAIRES	
	Phase gaz	Phase liquide
F115	96,45	16,2
$C_6F_{13}Br$	3,55	83,8

soit une solubilité (s_{115}) de 141,8 g/l pour une pression partielle de 1,4 bar absolu.

On a répété l'opération en remplaçant le F115 par 6,7 g de F125 introduits dans 137,1 g de $C_6F_{13}Br$. Après agitation, la pression s'est équilibrée à 1,425 bar à la température de 25°C et la composition des deux phases était la suivante :

20

	% MOLAIRES	
	Phase gaz	Phase liquide
F125	96,1	9,9
$C_6F_{13}Br$	3,9	90,1

soit une solubilité (s_{125}) de 62,8 g/l à 25°C pour une pression partielle de 1,4 bar absolu et une sélectivité S de 2,25.

25

EXEMPLE 4

Pour séparer à l'aide de chlorure de n-perfluorohexyle un mélange contenant en poids 97 % de F125 et 3 % de F115, on a utilisé une colonne de distillation extractive de laboratoire comprenant 50 plateaux théoriques. Cette colonne représentée schématiquement sur la Figure 1 est alimentée en solvant par la conduite (2) au niveau du septième plateau théorique à raison de 35 kg/heure et le F125 brut est éjecté au débit de 5,2 kg/heure par la conduite (1) à hauteur du quarante quatrième plateau théorique. On a sorti en tête de la colonne de distillation extractive le F125 purifié par la conduite (3) et en pied par la conduite (4) le C₆F₁₃Cl enrichi en F115.

En fonctionnant sous une pression de 8 bars absolus et avec un taux de reflux égal à 6, on a obtenu les résultats rassemblés dans le tableau suivant.

COMPOSITION (en poids)	Charge 1	Solvant 2	Tête 3	Pied 4
F125	97 %	-	99,99 %	710 ppm
F115	3 %	-	90 ppm	0,4 %
C ₆ F ₁₃ Cl	-	100 %	< 5 ppm	99,5 %

EXEMPLE 5

Sur une colonne de distillation extractive de 40 plateaux théoriques, représentée schématiquement sur la Figure 1, on a séparé à l'aide de chlorure de n-perfluorohexyle le même mélange de F125 et de F115 qu'à l'exemple 4.

Le C₆F₁₃Cl a été introduit au débit de 700 kg/heure par la conduite (2) au cinquième plateau théorique et le mélange F125-F115 à séparer a été alimenté au débit de 66 kg/heure par la conduite (1) sur le trente cinquième plateau théorique.

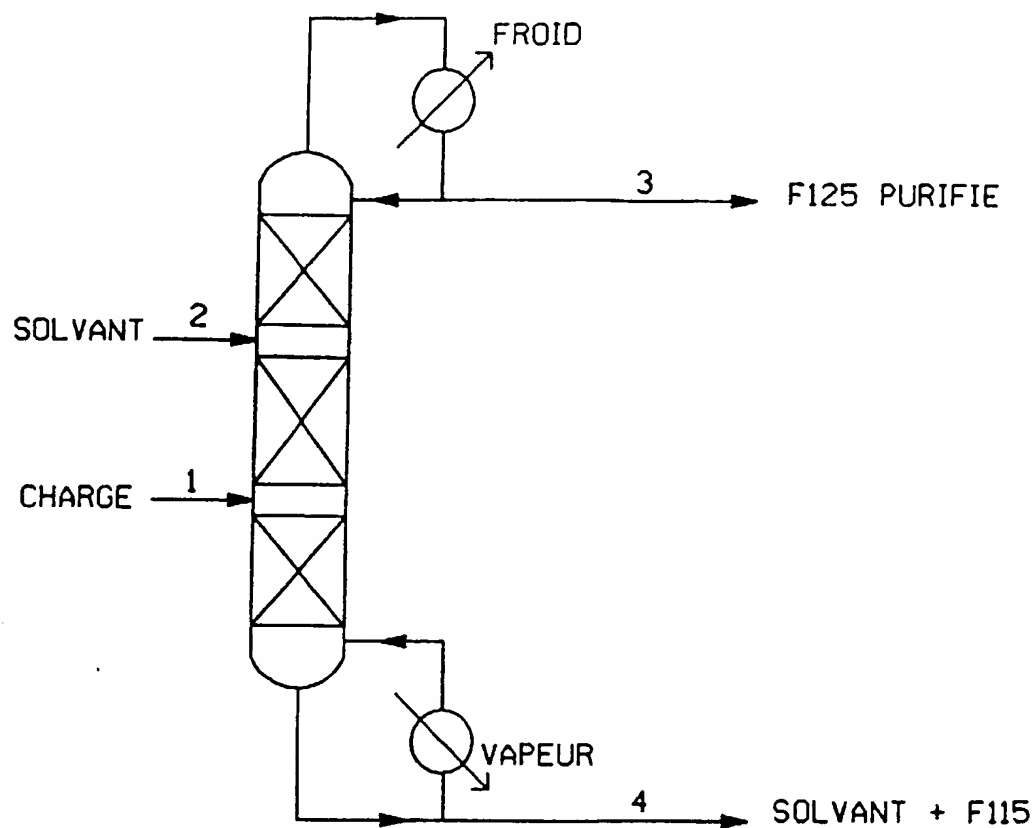
La colonne fonctionnait sous une pression de 8 bars absolus et avec un taux de reflux égal à 7. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant.

COMPOSITION (en poids)	Charge 1	Solvant 2	Tête 3	Pied 4
F125	97 %	-	99,99 %	460 ppm
F115	3 %	-	90 ppm	0,3 %
C ₆ F ₁₃ Cl	-	100 %	< 5 ppm	99,7 %

REVENDICATIONS

1. Procédé de purification d'un pentafluoroéthane (F125) contenant du chloro-pentafluoroéthane (F115) par distillation extractive, caractérisé en ce que l'on
5 utilise comme agent d'extraction un halogénure de perfluoroalkyle R_fX dans lequel R_f désigne un radical C_nF_{2n+1} , linéaire ou ramifié, contenant 5 à 8 atomes de carbone et X est un atome de chlore, de brome ou d'iode.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'halogénure contient 6
10 atomes de carbone et X est un atome de chlore ou de brome.
3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'agent d'extraction est le chlorure de n-perfluorohexyle.

114

FIGURE 1

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

N° d'enregistrement
national

FA 537529
FR 9700053

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,A	WO 96 07627 A (ICI PLC) 14 Mars 1996 * revendications *	1
D,A	US 5 087 329 A (FELIX VINCI M) 11 Février 1992 * revendications * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C07C
Date d'achèvement de la recherche 10 Septembre 1997		Examineur Bonnevalle, E
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons # : membre de la même famille, document correspondant</p>		